Beiträge zur Kenntnis der Methylweinsäuren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

ACAD. LEGUM BIBL.

Von

Ladislaus Karczag

aus Szolnok in Ungarn.

Tag der Promotion: 30. Juni 1908.

205

Referenten:

Professor Dr. Nernst,
Professor Dr. Gabriel.

Druck von Preczang & Co., Berlin-Charlottenburg, Grolmanstr. 67.

Meinen Eltern

in dankbarer Liebe.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533914_0168

I.

Ueber die Methylmesoweinsäure.

Prinzip der Arbeit.

Die Konfigurationsmöglichkeiten der Verbindungen, in deren Molekülsystem zwei assymetrische Kohlenstoffatome enthalten sind, sind von der Gleichheit und Ungleichheit der assymetrischen Gruppen gegeben. Sind die zwei assymetrischen Gruppen gleich — wie dies bei den Erythrosen der Fall ist — so sind drei Konfigurationsmöglichkeiten vorhanden:

CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
HO CH	HC OH	H C OH
H C OH	HO C H	H C OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
akt. Erythrite		inakt. Erythrit.

Dasselbe gilt für die Weinsäure. — Sind jedoch die Gruppen ungleich, wie dies bei den Trioxyaldehyden der Fall ist, so ergeben sich vier Formen der Konstitution:

H CO	H CO	H CO	H CO
HO CH	H COH	H COH	OH CH
H COH	HO CH	H COH	OH CH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
Threosen		Erythrosen	

Auch die Laktone der Schleimsäure sind verschieden, wie dies von Emil Fischer bestätigt wurde, indem er diese zu (d + l) Galaktonsäure reduziert,[1]) und somit als erster den Beweis bringt, daß sich Körper solcher Gruppierung in optisch aktive Komponenten spalten lassen.

Um diese auch auf die Weinsäuregruppe zu übertragen, müssen wir kurz folgende Betrachtung vorausschicken.

Man begegnet in der Mesoweinsäure einer inaktiven Modifikation. Trotz der assymetrischen Kohlenstoffatome ist sie einheitlich, und keine Racemform, dargestellt durch die Projektionsformeln:

C OOH	COOH
H COH	OH CH
H COH	OH CH
COOH	COOH

Die beiden Formeln sind so gestellt, daß sie als Bild und Spiegelbild erscheinen; den Postulaten entsprechend herrscht aber eine Identität der beiden Modifikationen: die Formelhälften besitzen eine Symmetrieebene, es bestehen keine Spiegelbildisomeren, sie sind deckbar, was zutrifft, sobald die eine in der Papierebene um 180^0 gedreht wird.

Der optische Effekt muß aber zur Geltung kommen, wenn die intramolekulare Kompensation durch Aenderung der Symmetrieverhältnisse gestört wird, wie dieses bei den Erythrosen der Fall war, und welche bei den einmal substituierten Derivaten der Mesoweinsäure hervortreten muß.

Theoretisch existieren auch zweierlei Kaliumsalze, die aber nicht isoliert werden können, weil sie in wässeriger Lösung in die inaktiven Mesoweinsäure —

[1]) Berichte XXV, 2141.

und Kaliumionen gespalten werden. — Das Vorhandensein des optischen Effekts fordert also eine Fixierung des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe, welche durch Esterifizierung derselben erreicht werden kann.

Die Spaltung des Systems, welche durch Salzbildung mit aktiven Basen bewirkt wurde, liegt in dieser Arbeit vor.

Es schien ferner nicht unwichtig zu sein, die Verschiedenheiten der d und l Methylmesoweinsäure und der d. Methylweinsäure, und ihrer Salze zu untersuchen und die physikalischen Konstanten ermitteln.

Gang der Untersuchung.

Die Darstellung der Mesoweinsäure beruht auf Razemisierung, welche auf dreierlei Weise hervorgebracht werden kann:

1. Autorazemisierung; 2. durch Erhitzen; 3. durch Basen oder Wasser oder andere Katalysatoren.

Die Mesoweinsäure wurde im Jahre 1852 von Pasteur[1]) entdeckt, als er die Säure durch Erhitzen von d. weinsaurem Cinchonin erhielt, und somit die vierte Weinsäuremodifikation erfunden, die sein genialer Blick voraussah. Seine und auch spätere Untersuchungen haben nur einen präparativen Charakter, da die Reindarstellung der Säure mit großen Schwierigkeiten verbunden war. Jungfleisch[2]) entdeckt die Wichtigkeit der katalytischen Forschung auf diesem Gebiete, worauf Meissner[3]) die alkalische Katalyse begründet, deren

[1]) C. r. **37,** 162, 1853.
[2]) Bull toc. chim. **18,** 204, 1872
„ „ „ **19,** 99, 1873
„ „ „ **21,** 146, 1874
„ „ „ **30,** 190, 1878.
[3]) Ber. **30,** 1574, 1897.

Neubearbeitung Holleman und Boeseken[4]) zu verdanken ist. Das Wesen der alkalischen Katalyse hat jedoch Winther[5]) erforscht, theoretisch begründet und praktisch wesentlich verbessert.

Nach seinen Angaben habe ich die Mesoweinsäure dargestellt, jedoch unter Anwendung neuerer Kunstgriffe, da die Ausbeuten keinesfalls so hoch ausfielen, wie der Autor angibt.

Seine Vorschrift lautet folgendermaßen: „Es werden 150 gr. Weinsäure und 400 gr. Kaliumhydroxyd mit 600 gr. Wasser drei bis vier Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach erfolgter Abkühlung wird die Flüssigkeit vorsichtig mit conc. Salpetersäure neutralisiert, wonach eine Hälfte der verwendeten Weinsäure äquivalente Menge hochprozentige Essigsäure (verwendet wurden 67,5 gr., 96 pCt. Säure) zugesetzt wird. Am nächsten Tage hat sich fast alles Weinsäure und Traubensäure als saures Kaliumsalz ausgeschieden, welches abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wird. Die Mutterlauge wird mit mehr Essigsäure ($^1/_3$ der vorigen Menge) versetzt und danach mit einem Ueberschuß von Bleinitrat gefällt. Die Bleisalze werden gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die Flüssigkeit wird am Wasserbade zur Krystallisation eingeengt. — Gewonnen wird dabei von 150 gr. Weinsäure: erstes Produkt, rein weiß großkrystallinisch ca. 16 gr., aus der Mutterlauge beim weiteren Einengen ein schwach gelbliches deutlich krystallinisches zweites Produkt von ca. 26 gr., in allen ca. 42 gr. oder 25 pCt. der wasserhaltigen Säure".

Ich habe die Darstellung der Mesoweinsäure öfter wiederholt, erhielt aber keine befriedigende Ausbeute.

---

[4]) Rec. trav. chim. Pays Bas: **17,** 66, 1898
17, 224, 1898.

[5]) C. r. **85,** 806.

Die höchste, die ich erreicht habe, war etwa 12 pCt. — Es hat sich aber erfahrungsgemäß herausgestellt, daß die Anwendung des Bleiazetats (statt des Bleinitrats) bei der Ueberführung der Mesoweinsäurelösung in die Bleiverbindung große Vorteile bietet. — Die Fällung soll immer in stark verdünnter Lösung geschehen; ein Ueberschuß an Bleiazetat ist ebenso schädlich wie die vorgeschriebene überschüssige Menge Bleinitrat, weil diese den Niederschlag lösen. — Ich habe unter Beibehaltung der vorgeschriebenen Mengen, zur Fällung 140 gr. Bleiazetat angewendet. Ausbeute etwa 20—22 pCt.

Die rac. Methylmesoweinsäure.

Die völlig reine Mesoweinsäure wurde mit dem gleichen Teil Methylalkohol 6—7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade blieb das Reaktionsprodukt syrupös zurück. Um die Methylmesoweinsäure rein zu erhalten, und zugleich eine Trennung derselben von der unveränderten Mesoweinsäure zu ermöglichen, habe ich sie in das Kalksalz übergeführt. Der Syrup wurde mit Wasser auf das drei-, vierfache verdünnt, sodann mit etwas Ueberschuß an Calciumcarbonat unter gelindem Erwärmen neutralisiert, wobei mesoweinsaures Calcium als unlöslicher Niederschlag ausfällt, während die Methylmesoweinsäureverbindung in der Lösung bleibt. Nach erfolgtem Abfiltrieren der kalten Lösung wurde diese auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingeengt und über Nacht stehen gelassen.

Die Mutterlauge des Calciumsalzes gab beim Einengen ein Produkt, welches sich durchaus anders, wie ersteres verhält. Schon die Art der Krystallisation deutet auf einen Unterschied, indem diese in prächtig

glänzenden Nadeln aus krystallisiert, während das Kalksalz zunächst undeutliche Krystallform besitzt. Ferner lösen sich jene in Chloroform, was die Salze nicht tun, und schmelzen scharf bei 111°. — Der Folgerung nach muß der

Dimethylester der Mesoweinsäure

vorliegen, welche durch die Elementar-Analyse seine Bestätigung fand. 0,2023 lufttrockene, aus Chloroform umkrystallisierte Substanz gab 0,1033 H_2O und 0,2982 CO_2. —

gefunden 5,67 pCt. H, ber. für $C_4H_4O_6(CH_3)_2$ 5,62 pCt. H

40,20 pCt. C 40,45 pCt. C.[1])

Bei der Reaktion hat sich aus 105 gr. Mesoweinsäure 11 gr. Dimethylester gebildet.

Die freie racemische Methylmesoweinsäure wurde gewonnen, indem ich das racemische Calciumsalz mit der genau berechneten Menge Oxalsäure unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gefällt habe. Der Syrup, welcher nach Abfiltrieren und Eindampfen gewonnen wird, krystallisiert im Vacuumexsiccator nach mehrtägigem Stehen. — Die Krystalle sind in diesem Zustande äußerst hygroskopisch, zerfließen binnen kurzer Zeit an der Luft; es ist aber von großem Vorteil, wenn diese noch feucht auf Ton gestrichen werden und in einem evacuierten Exsiccator mehrere Tage liegen bleiben. Die Krystalle werden aus Wasser umkrystalli-

[1]) Ich habe später im „Richter Anschütz"'schen Lehrbuch, vom letztgenannten Autor über den Dimethylester eine Angabe gefunden, die aber nur von seinem Schmelzpunkt Aufschluß gibt. — Er stimmt mit dem von mir beobachteten überein. Da jedoch die Beschreibung in den zitierten „Berichten" (**21,** 517), sowie in Beilsteins Handbuch vollständig fehlen, so scheint es nötig, die Beschreibung und Analyse hier mitzuteilen.

siert und auf oben geschilderte Weise behandelt. Die Krystalle haben jetzt ihre hygroskopische Eigenschaft eingebüßt, sie sind luftbeständig, und zeigen den Schmelzpunkt scharf bei 82°. Die Reinheit der Säure wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ N. Baryt kontrolliert.

Substanz	verbraucht $^1/_{10}$ B.	ber. für $C_4H_5O_6OH_3$
0,2698	16,69 ccm	16,45 ccm

Da die Darstellung der reinen Methylmesoweinsäure aus dem Kalksalz mühsam und wenig ergiebig ist, so wurde das Kalksalz direkt mit Strychninoxalat umgesetzt. Zu dem Zwecke wurde das Rohsalz zunächst umkrystallisiert. — Die Verbindung ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, 1 Teil löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 18 Teilen Wasser, während die Löslichkeit in heißem Wasser eine außerordentlich hohe ist. — Das aus heißem Wasser umkrystallisierte lufttrockene Salz wurde analysiert und es wurde folgendes Resultat erhalten:

0,2931 gr. Substanz gab nach allmählichem Glühen im Platintiegel 0,0393 Ca O.

gef. 9,55 pCt. Ca., ber. für $(C_4H_5O_6)_2Ca + 3H_2O$ 9,52 pCt. Ca.

Wie die Zahlen ergeben, stimmt die Analyse auf die Substanz mit drei Molekülen Wasser.

Ich habe Versuche angestellt, um das Krystallwasser direkt zu bestimmen, indem ich in einer Reihe von Beobachtungen, die Gewichtsabnahme im erhitzten Kupferblock, bei verschiedenen Temperaturen verfolgte.

Diese beträgt nach dreistündigem Erhitzen auf 118°, etwas über den theoretischen Wert 13,40 pCt. statt 12,89 pCt. — Die Zusammensetzung des methylmesoweinsauren Calciums entspricht somit der Formel:

$$Ca\,(C_4H_4O_6CH_3)_2 + 3H_2O.$$

Spaltungsversuche.

Eine ziemlich konzentrierte Calciumsalzlösung wurde bei etwa 80° mit der berechneten Menge Strychninoxalat gefällt, die Lösung vom Calciumoxalat abfiltriert und bis zur Krystallisation eingeengt. — Es erfolgen zweierlei Krystallisationen mit großen Löslichkeitsunterschieden. — Das erste, schwerlösliche Krystallisationsprodukt schmilzt bei 118°—119°; das zweite leichtlösliche bei 97°. — 40 gr. Calciumsalz liefert 38 gr. reines schwerlösliches und 32 gr. reines leichtlösliches Strychninsalz.

Meine Aufgabe bestand jetzt darin, die rechts und links drehenden Calciumsalze aus den Strychninsalzen zu gewinnen und dafür eine geeignete Darstellungsmethode zu suchen. Es standen mir zweierlei Wege zur Verfügung: 1. direkt, durch Zersetzen des Strychninsalzes mit Kalkmilch; 2. indirekt, durch Versetzen der Ammonsalzlösung mit Calciumchlorid und so intermedär das Ammonsalz zu bilden.

Nach 1. versetzte ich die Lösung des schwerlöslichen Strychninsalzes unter gutem Umschütteln mit der berechneten Menge titrierter Kalkmilch, verbrauchte aber bis zur alkalischen Reaktion weit über die theoretische Menge. Die Lösung wurde vom ausgeschiedenen Strychnin abfiltriert und viermal mit Chloroform ausgeschüttelt, um den Strychnin völlig zu entfernen, nachher bis zur Krystallisation eingeengt und über Nacht im Vacuumexsiccator stehen gelassen. Die Ausbeute an Calciumsalz ist so unbefriedigend (18 gr. Strychninsalz liefert 3 gr.), was offenbar von einer erheblichen Verseifung der Estersäure herrührt, daß ich den zweiten indirekten Weg einschlagen mußte.

Eine Lösung von 10 gr. Strychninsalz wurde mit

der berechneten Menge Normal-Ammoniak versetzt und noch einige Tropfen bis deutlich alkalischer Reaktion zugefügt. Nach Abfiltrieren und Ausschütteln der Lösung mit Chloroform wurde diese stark eingedampft, bis sie syrupdick wurde. Die Krystallisation des Ammoniumsalzes erfolgt nach Abkühlen, welche sich durch Reiben und Stehenlassen im Vacuumexsiccator stark vermehrt.

Die Masse wurde nun mit Methylalkohol verrieben, Krystalle abgesogen und mit Methylalkohnl gewaschen. Ausbeute 2 gr.

Die konzentrierte Ammonsalzlösung wurde mit der berechneten Menge Calciumchlorid versetzt; es erfolgt bald voluminöse Krystallisation. Die Krystalle wurden abgesogen, aus heißem Wasser umkrystallisiert (eine kleine Menge bleibt ungelöst zurück), und im Vacuumexsiccator stehen gelassen. Die lufttrockene Substanz wurde analysiert:

0,2241 gr gab 0,0284 Ca O, gef. 9,05 pCt. Ca,
ber. für $Ca(C_4H_4O_6CH_3)_2 + 4H_2O$ 9,13 pCt. Ca.
0,2077 gr gab 0,0266 Ca O, gef. 9,14 pCt. Ca,
ber. für $Ca(C_4H_4O_6CH_3)_2 + 4H_2O$ 9,13 pCt. Ca.

Das Molekulargewicht stimmt auf vier Moleküle Krystallwasser. Die direkte Bestimmung des Krystallwassergehaltes glückte mir nicht, da sich das Salz schon bei 80—90° zersetzt.

Die Formel lautet also: $Ca(C_4H_4O_6CH_3)_2 + 4H_2O$.

1 Teil löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 15 Teilen Wasser. Eine 6 volumprozentige Lösung zeigt für das gelbe Licht die Drehung

$$\alpha_D = + 0^0\,48'; \quad [\alpha]_D^{18} = + 6{,}7^0.$$

Ich habe unter gleichen Umständen das leichtlösliche Strychninsalz in das Calciumsalz übergeführt; die

Resultate ergeben, daß man auch diese Modifikation rein darstellen kann und so folglich die Spaltung vollständig vor sich geht.

Die 5 volumprozentige Lösung zeigt Linksdrehung

$$\alpha_D = -0^0\,44'; \; [\alpha]_D^{19} = -7{,}3^0.$$

Das oben erwähnte Ammoniumsalz erwies sich bei der Analyse nicht als völlig rein. Die Ammoniakbestimmung gab einen etwas zu hohen Wert:

0,2945 gr lieferten mit Alkali gekocht 0,0305 NH_3, gef. 10,35 pCt. NH_3, ber. für $C_4H_4O_6N$ 9,43 pCt. NH_3. Das Resultat zeigt also, daß eine kleine Verunreinigung der Substanz beigemengt ist, welche höchstwahrscheinlich aus weinsaurem Ammoniak besteht. Da diese durch mehrmaliges Umkrystallisieren nicht zu entfernen ist, war ich gezwungen, meine Untersuchungen an solcher Substanz anzustellen.

Bestimmung der Rotationsdispersion.

Biot wies in seinen klassischen Untersuchungen über das optische Drehungsvermögen darauf hin, daß die Rotationsdispersion für jede aktive Substanz ebenso wesentlich sei, wie das Drehungsvermögen selbst.

Und die neueren Forschungen bestätigen es, daß es unbedingt nötig ist, um eine einwandsfreie Basis für die Beurteilung der Abhängigkeit von der chemischen Konstitution zu gewinnen, die Abhängigkeit der Drehung von den verschiedenen Wellenlängen zu erforschen. — Das Kapitel der Rotationsdispersion hat auf diesem Gebiete interessante und wichtige Entdeckungen gebracht, deren ersten Anfänge in Landolts[1]) meisterhaftem Werk Aufnahme gefunden haben. Die erfolgreichsten

[1]) Das optische Drehungsvermögen.

Arbeiten finden wir in der modernen Literatur: Nasini und Gennari[1]), sowie Woringer[2]) untersuchen die wässerige Aepfelsäure und Nikotin, Walden[3]) mißt die Rotationsdispersion der Aepfelsäure in freiem Zustande und verschiedenen organischen Lösungsmitteln; Schütz und Markwald[4]), die der freien aktiven Valeriansäuren, Rimbach[5]) die des Rubidiumtartarats. Besonders umfangreiche Studien haben Guy und seine Schüler[6]) an aktiven Amylderivaten, sowie Ester der β Adipinsäure, Milchsäure, Aepfelsäure und Weinsäure angestellt, und Walden[7]) an Ester der Rizinusölsäure.

Es sind ferner die exakten Messungen und theoretischen Ableitungen Winthers[8]) und Patterson's[9]) hervorzuheben, die ihre Untersuchungen an Weinsäure und Aepfelsäurederivaten angestellt haben.

Die Ablenkungswinkel der Lösungen wurden für verschiedene Strahlen an einem mit Lippich'schen Polarisator versehenen Halbschattenapparat nach Landolts Strahlenfiltermethode[10]) bestimmt. Als Licht-

[1]) Zeitschrift für phys. Chem. **19,** 113, 117, 130.
[2]) „ „ „ „ **36,** 336.
[3]) Berichte **32,** 2849.
[4]) „ **29,** 57.
[5]) Zeitschrift für phys. Chem. **16** 671.
[6]) Guy u. Jordan C. r. **122** 885.
Guy u. Melikian C. r. **123** 1291.
Guy u. Wassmer Journ. chim. phys. **1** 257.
[7]) Berichte **36** 781.
[8]) Zeitschr. f. phys. Chem. **41** 161
„ „ „ „ **45** 331
„ „ „ „ **55** 703, 336
„ „ „ „ **60** 563, 590.
[9]) Journ. chem. Soc. **85** 765—776
85 1116—1152.
[10]) Das opt. Drehungsvermögen S. 387.

quelle diente hierbei statt des Auerglühstrumpfes eine Nernstlampe (0,5 Amp.), die eine lange Konstanz des Emissionsspektrums gewährt. Die Strahlen kommen durch ein in Pappe gebohrtes Loch von 1 cm Durchmesser.

Die gefundenen Werte beziehen sich auf Strahlen vom optischen Schwerpunkt:

Farbe	opt. Schwerpkt. in $\mu\mu$
rot	665,9
gelb	591,9
grün	533,0
hellblau	488,5
dunkelblau	448,2.

Für das Messen der Rotationsdispersion benützte ich den Dispersionscoefficienten, welcher das Verhältnis der Drehungen bei den verschiedenen Lichtarten zur Drehung des roten Lichtes angibt. Ferner sind die spezifischen und molekularen Rotationsdispersionen berechnet, die man auf die Farbenintervalle rot–hellblau benutzt. Es bedeuten also:

c = Konzentration der Lösung in Vol. proz.
α = Drehung der Polarisationsebene.
$[\alpha]$ = Spezifische Drehung.
[M] = Molekularrotation.

Die Dispersionscoefficienten wurden auf $[\alpha]$ rot bezogen.
$[\alpha]$ hellbl. — $[\alpha]$ rot = Spezifische Rotationsdispersion.
[M] hellbl. — [M] rot = Molekular. Rotationsdispersion.

Rotationsdispersion des d-methylmesoweinsauren Ammoniums.

I.

c = 30 T = 21°

Farbe	α	[α]	[M]
rot	+ 5,98°	+ 9,97°	+ 18,0
gelb	7,97	13,28	24,0
grün	10,12	16,87	30,4
hellblau	12,35	20,58	37,3
dunkelblau	15,38	25,63	46,3

II.

c = 12 T = 21°

Farbe	α	[α]	[M]
rot	+ 3,10	+ 12,92	+ 23,3
gelb	4,10	17,08	30,8
grün	5,27	21,54	38,9
hellblau	6,32	26,33	47,6
dunkelblau	8,03	33,46	60,4

III.

c = 6 T = 21

Farbe	α	[α]	[M]
rot	+ 1,71	+ 14,25	+ 26,6
gelb	2,17	18,09	32,7
grün	2,75	22,91	41,4
hellblau	3,25	27,09	49,0
dunkelblau	4,22	35,17	71,6

konst.	c = 30	c = 12	c = 6
Dispersionscoeff.	1,33	1,32	1,27
	1,69	1,66	1,60
	2,15	2,03	1,89
	2,57	2,59	2,74

konst.	c = 30	c = 12	c = 6
Spez. Rotationsdisp.	10,62	13,41	12,84
Molekul. Rotationsdisp.	19,3	24,3	22,4

Das linksdrehende Ammoniumsalz dreht in 6prozentiger Lösung für das Natriumlicht $\alpha_D = -2{,}5^0$. Das Resultat beweist also, daß die Spaltung auch nach der linken Hälfte quantitativ erfolgt.

d. Methylmesoweinsäure.

Das d. Calciumsalz wurde genau mit der berechneten Menge Oxalsäure versetzt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Die d. Methylmesoweinsäure bleibt sirupös zurück. Das monatelange Stehenlassen im Exsiccator und zeitweise Umrühren begünstigt die Krystallisation nicht, weshalb der Syrup in Wasser gelöst und der Prozentgehalt der Lösung durch Titrieren mit Baryt festgestellt wurde.

Die 9,2prozentige Lösung zeigt im Polarisationsapparat die eigentümliche Erscheinung, daß sie links dreht, während ja gemäß der vorhergehenden Untersuchung der Salze eine Rechtsdrehung erwartet wurde.

$$\alpha_D = -1^0{,}0;\ [\alpha]_D^{17} = -5{,}43^0.$$

Die Gegenprobe wurde qualitativ durch Neutralisation der Lösung mit Ammoniak angestellt; die Lösung dreht jetzt der Drehungsrichtung der Ammoniumsalze entsprechend + 1^0 55′.

Durch Verseifung der Säure mit Kalilauge wurde eine völlig inaktive Lösung erhalten. Dieser Versuch bestätigt, daß die aktive Methylweinsäure, wie er zu erwarten war, durch Verseifung wieder inaktive Mesoweinsäure lieferte.

II.

Ueber die d. Methylweinsäure.

Die Monomethylweinsäure wurde zuerst von Guerrin[1]) dargestellt, der die Verbindung syrupös erhielt und als schwer krystallisierbar bezeichnete. Die physikalischen Konstanten ihres Drehungsvermögens wurden in syrupösem Zustande ermittelt[2]), während die der Leitfähigkeit in Waldens[3]) Studien über Affinitätsgrößen organischer Säuren zu finden sind.

Der Autor benutzte zur Bestimmung der physikalischen Konstanten die krystallisierte Säure vom Schmelzpunkt 64°. Er erwähnt, daß die Säure keine Garantie der Reinheit bietet, da die Titrationen mit Baryt und Phenolphtalein als Indikator unscharf ausfallen, was die exakte Bestimmung der Zusammensetzung unmöglich macht. Die Guerrin'sche Darstellungsweise beruht im großen und ganzen darin, daß man gleiche Teile d. Weinsäure und Methylalkohol 4—5 Stunden lang am Rückflußkühler kocht, den überschüssigen Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und die zurückbleibende syrupöse Methylweinsäure der freiwilligen Krystallisation überläßt.

Die Krystallisation erfolgte bei mir nach Wiederholung seiner Versuche nicht, auch durch monatelanges Stehenlassen im Exsiccator wird diese nicht begünstigt. Die Schwierigkeiten des Krystallisierens habe ich dadurch überwunden, daß ich einen Teil des Syrups in das Baryumsalz überführte, woraus ich die Säure mit der berechneten Menge Schwefelsäure zurückbildete. Dieser

[1]) A. 22 248.
[2]) Landolt 497.
[3]) Zeitschr. für phys. Chem. 8, 474.

Reinigungsmethode unterworfen, krystallisiert die Säure bald; die Krystalle in den unreinen Syrup einverleibt, rufen bald Krystallisation hervor. Jedoch erstarrt nicht die ganze Masse; der Krystallbrei ist mit einer dicken Mutterlauge durchsetzt, welche ich durch Aufstreichen der Substanz auf Ton entfernte.

Die Methylweinsäure, welche einen äußerst hygroskopischen Eindruck macht, wurde aus Essigester umkrystallisiert (Azeton ist dazu auch geeignet), der Schmelzpunkt der abgesogenen Krystalle stimmt mit Waldens Angaben überein.

Zur Analyse habe ich die lufttrockene Methylweinsäure angewandt, und diese mit $^1/_{10}$ N. Baryt und Phenolphtalein titriert.

Substanz	verbraucht $^1/_{10}$ B.	ber. für $C_4H_5O_6CH_3$
0,2196 gr.	11,30 ccm	13,39 ccm
0,3963 „	20,67 „	24,16 „
0,4010 „	20,97 „	24,45 „

Die Resultate der Titrationen deuten darauf hin, daß nicht die wasserfreie Methylweinsäure vom Molekulargewicht 164 vorliegt, sie machen vielmehr wahrscheinlich, daß die Estersäure ein Molekül Krystallwasser enthält. Berechnet man nämlich die Werte auf Substanz mit einem Molekül Krystallwasser, so ergeben sich folgende Zahlen:

verbraucht	ber. für $C_4H_5O_6CH_3 + 1\ H_2O$
11,39	12,06
20,67	21,77
20,97	22,03.

Eine direkte Krystallwasserbestimmung durch Erhitzen der Substanz im Luftbade scheiterte an deren Zersetslichkeit. Dagegen wurde die Zusammensetzung der bei 64° schmelzenden Substanz durch eine Elementaranalyse bestätigt.

Substanz		gef.	ber. f. $C_5H_8O_6 + 1H_2O$
0,2120 gr gab	0,1034 CO_2	32,3 % C	33,0 % C.
„	0,2508 H_2O	5,4 „ H	5,5 „ H.

Um jedoch zu untersuchen, wodurch die schlechtübereinstimmenden Titrationen verursacht werden, habe ich eine neue Menge Methylweinsäure dargestellt, und diese, nachdem ich sie aus Essigester umkrystallisiert und an der Luft getrocknet hatte, analysiert.

Substanz	verbraucht $^1/_{10}$ B.	ber. für $C_4H_5O_6CH_3 + 1H_2O$
0,3832 gr	17,19 ccm	21,65
0,4220 „	19,03 „	23,16

Diese Titrationen stimmen mit den vorigen ganz und garnicht überein, während sie untereinander schön übereinstimmen. Es schien, als ob eine Methylweinsäure mit einem erheblich höheren Wassergehalt vorläge, und so erwartete ich von der Elementaranalyse ein entsprechendes Resultat. Dieses stimmte aber mit dem vorigen überein:

Substanz		gef.	ber. f. $C_5H_8O_6 + 1H_2O$
0,1992 gr gab	0,2450 CO_2	33,53 % C	33,0 %
„	0,1000 H_2O	5,62 „ H	5,5 „

Ich habe die Methylweinsäure aus Essigester mehrmals umkrystallisiert, ihr Schmelzpunkt liegt unverändert bei 64°, verbraucht aber bei der Titration immer eine erheblich kleinere Menge an Baryt.

Nach dem vorhergeschilderten Verhalten der Methylweinsäure mußte ich darauf schließen, daß die Verunreinigung der Säure — die vermutlich aus ihrem Dimethylester besteht — beim Umkrystallisieren nicht in der Mutterlauge bleibt, sondern größtenteils mit herauskommt, daß also Essigester und Azeton zur Umkrystallisation ungeeignete Medien sind.

Die Trennung gelang mir bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel, wobei ich die ziemlich konzentrierte Lösung bei Zimmertemperatur sich selbst überließ und nach erfolgtem Auskrystallisieren eine fraktionierte Krystallisation vornahm. Ich erhielt schön ausgebildete durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt 74°, die in der Analyse ein übereinstimmendes Resultat erwarten ließen; jedoch sind die gefundenen Werte mit den vorigen auch nicht vereinbar:

Substanz	verbraucht $^1/_{10}$ B.	ber. für $C_4H_5O_6CH_3 + 1\,H_2O$
0,8712	45,71 ccm	47,86
0,7559	39,60 „	41,47

während die Verbrennung mit dem vorigen auf ein Molekül Wasser stimmt.

Substanz		gefunden	ber.
0,2080 gr gab	0,2536 CO_2	33,22 pCt. C	33,0 pCt. C
„	0,1071 H_2O	5,72 „ H	5,5 „ H

Die großen Differenzen, welche sich trotz der gründlichen und vorsichtigen Reinigung zwischen der Titration und Verbrennung ergeben, müßten noch immer durch die Unreinheit der Substanz verursacht sein, weshalb ich die Methylweinsäure vom Schmelzpunkt 74° aus Wasser solange umkrystallisierte, bis diese den Schmelzpunkt konstant bei 76° zeigte. Die Krystalle sind wunderschön ausgebildet, ich habe einige von 1—1½ cm Länge und ¾ cm Breite gezüchtet. Die Titration ihrer Lösung stimmt jetzt genau auf ein Molekül Wasser.

Substanz	verbraucht $^1/_{10}$ B.	ber. für $C_4H_5O_6CH_3 + 1\,H_2O$
0,6729 gr	36,96 ccm	36,97 ccm

Die Mutterlauge, welche bei der fraktionierten Krystallisation zurückblieb, wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und der Syrup im Exsiccator stehen gelassen. Der Auszug bleibt lange sirupös, Krystalle von l. Wein-

säurendimethyl rufen keine Aenderung hervor; nach Einreiben von d. Dimethylester erfolgt die Krystallisation sofort. Es ist also offenbar, daß bei der Methylierung neben dem saueren Ester auch neutraler gebildet wird, der die Eigenschaften des reinen Körpers erheblich beeinflußt; daher das lange Flüssigbleiben, die leichte Löslichkeit und die schlecht übereinstimmenden Werte seiner Zusammensetzung. Der gebildete Dimethylester wurde durch seinen Schmelzpunkt identifiziert.

Auf die physikalisch krystallographischen Eigentümlichkeiten der Substanz, die sie bei ihrer Konstitution und Aktivität ihrer Lösung haben mußte, habe ich den Herrn Dr. Tannhäuser aufmerksam gemacht, der diesbezüglich eine eingehende Untersuchung vornahm. Ich verdanke ihm folgende Daten:

„Krystallsystem: rhombisch-sphenoidisch Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0{,}8887 : 1 : 0{,}5570.$$

Von Formen wurden nur

$$\infty P \text{ und } P \breve{\infty}$$

beobachtet.

Die Ebene der optischen Achsen liegt

$$// \infty P \breve{\infty}$$

An einer 3,3 mm dicken Kristallplatte, zu seiner optischen Achse geschliffen, ist keine Zirkularpolarisation zu beobachten.

Rotationsdispersion.

Nachdem ich also sicher festgestellt hatte, daß die d. Methylweinsaure die Konstitution $C_4H_5O_6CH_3 + H_2O$ besitzt, wurden die Versuche genau wie bei dem d. Methylmesoweinsaurem Ammonium angestellt. Die Drehungswinkel beziehen sich auf dieselben Wellenlängen.

Bei zirka 30 pCt. ist die Maximallöslichkeit der Methylweinsäure in Wasser erreicht, eine 35prozentige Lösung ist schon übersättigt, bei gewöhnlicher Temperatur jedoch haltbar.

I.

C = 35 T = 16,5°

Farbe	α	[α]	[M]
rot	+ 8,30°	+ 11,86°	+ 19,4°
gelb	10,19	14,56	23,9
grün	11,81	16,86	28,6
hellblau	12,49	17,84	29,2
dunkelblau	12,82	18,30	30,0

II.

C = 21 T = 17,5°

Farbe	α	[α]	[M]
rot	+ 5,49	+ 13,05	+ 21,4
gelb	6,74	16,05	26,3
grün	7,49	17,81	29,2
hellblau	8,50	20,26	33,1
dunkelblau	8,74	20,81	34,1

III.

C = 10,5 T = 15,5°

Farbe	[α]	[α]	[M]
rot	+ 2,96°	+ 14,10°	+ 23,4
gelb	3,86	18,41	30,2
grün	4,01	19,10	31,3
hellblau	4,56	21,72	35,6
dunkelblau	4,98	23,71	38,8

IV.

C = 6,3 T = 18°

Farbe	α	[α]	[M]
rot	+ 1,83°	+ 14,52°	+ 23,8
gelb	2,35	18,71	31,0
grün	2,70	21,37	34,8
hellblau	2,89	22,98	37,7
dunkelblau	3,12	24,76	40,5

Konst.	C = 35	C = 21	C = 10,5	C = 6,3
Dispersionscoeff.	1,23	1,23	1,30	1,28
	1,42	1,44	1,35	1,47
	1,51	1,55	1,54	1,58
	1,54	1,58	1,68	1,70
Spez. Rotationsdisp.	5,98	7,21	7,62	8,46
Molek. Rotationsdisp.	9,8	11,7	12,2	13,9

d. Methylweinsaures Calcium.

Die Methylweinsäure vom Schmelzpunkt 76° wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert, die Calciumlösung vom überschüssigen Kalk abfiltriert und eingedampft. Beim Einengen entsteht ein fein krystallinischer Niederschlag, welcher sich als weinsaures Calcium ergibt. Die Mutterlauge läßt sich sehr schwer vom Niederschlage befreien, und nur nach Versetzen und Erwärmen der Lösung mit Tierkohle gelingt es, ein klares Filtrat zu erhalten. Im Vacuumexsiccator krystallisiert das Salz in wunderschönen klaren Blättchen, die anscheinend zu dem rhombischen System gehören.

Die lufttrockene Substanz wurde analysiert und ergab folgende Resultate:

0,1990 gr Substanz gab 0,0242 CaO; gef. 8,69 pCt. Ca

ber. für $Ca(C_4H_4O_6CH_3)_2 + 5H_2O$ 8,77 pCt.

Die Kristallwasserentziehung läßt sich durch Stehenlassen in einem guten Vacuum genau durchführen, wobei das Calciumsalz sein Wasser quantitativ abgibt.

0,2485 gr verloren an Gewicht 0,0486 gr.

gef. 19,56 pCt.; ber. für $Ca(C_4H_4O_6CH_3)_2 + 5H_2O$: 19,73%

Es wurden auch Versuche angestellt, das Kristallwasser im Luftbad unter 100° auszutreiben; ein richtiges Resultat ist jedoch wegen Zersetzlichkeit der Substanz nicht zu erreichen.

Rotationsdispersion.

I.

c = 22,5 T = 20°

Farbe	α	[α]	[M]
rot	+ 5,64°	12,53	45.8
gelb	7,01	17,80	65,1
grün	8,68	19,27	70,4
hellblau	9,77	21,73	79,4
dunkelblau	11,01	24,62	90,0

II.

c = 10,10 T = 20°

Farbe	α	[α]	[M]
rot	+ 3,25°	14,99	54,9
gelb	3,75	18,56	67,7
grün	4,69	24,21	84,9
hellblau	5,24	25,94	94,8
dunkelblau	5,92	29,35	107,2

III.

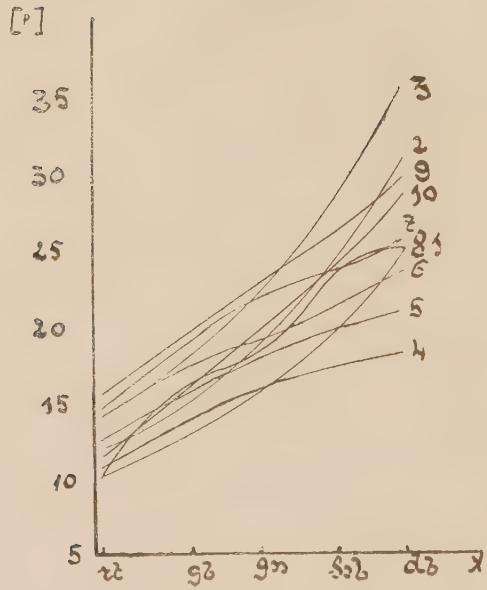
c = 5,06 T = 20°

Farbe	α	[α]	[M]
rot	+ 1,30	+ 12,87°	+ 46,8
gelb	1,75	17,32	63,3
grün	2,17	21,48	78,7
hellblau	2,50	24,75	90,4
dunkelblau	2,96	29,30	107,2

Konst.	c = 22,5	c = 10,10	c = 5,06
Dispersionscoeff.	1,42	1,24	1,34
	1,53	1,54	1,67
	1,73	1,75	1,92
	1,96	1,95	2,27
Spez. Rotationsdisp.	8,20	10,95	11,88
Molek. Rotationdisp.	33,6	39,9	43,6

Wie aus den Daten der Rotationsdispersion ersichtlich ist, zeigt die d. Methylweinsäure und ihr Calciumsalz eine ausgesprochene Anomalie. Diese ist am besten an dem Diagramm zu erkennen, wobei die spezifischen Drehungen auf der Ordinate, die Wellenlängen auf der Abscisse verzeichnet sind.

Die Kurven 4, 5, 6, 7 stellen die Rotationsdispersion der d. Methylweinsäure dar, die Kurven 8, 9, 10 die des Calciumsalzes. Die Kurven 1, 2, 3 beziehen sich dagegen auf das Ammoniumsalz der d. Methylmesoweinsäure, dessen Rotationsdispersion einen normalen Verlauf aufweist.



Ferner zeigen die optischen Konstanten der Weinsäureester eine interessante Regelmäßigkeit; durch Einführung einer Methylgruppe in ein Weinsäurecarboxyl wird das spezifische und molekulare Drehungsvermögen erheblich gesteigert, welches noch höhere Werte annahm, sobald der Wasserstoffatom der zweiten Carboxylgruppe durch Metall ersetzt wurde.

Wird dagegen dieses durch eine zweite Methylgruppe ersetzt, so findet eine erhebliche Erniedrigung statt, deren Ursache höchstwahrscheinlich in der symmetrischen Gruppierung liegt; denn in den einmal substituierten Derivaten, wo die Assymetrie der Kohlenstoffatome gesteigert wird, steigt auch das Drehungsvermögen in gleichem Sinne.

Die von mir beobachteten Tatsachen sind folgende:

Name	Formel	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
d Weinsäure	$C_4H_6O_6$		+ 21,1°
d Monomethyl-weinsäure	$C_4H_3O_6CH_3 + 5H_2O$	+ 14,56	+ 23,9
d Monomethyl-weinsaures Calcium	$Ca(C_4H_4O_6CH_3)_2 + 5H_2O$	+ 17,80	+ 65,1
d Dimethyl-weinsäure[1])	$C_4H_4O_6(CH_3)_2$	+ 1,83	+ 3,20°

Dieselbe Regelmäßigkeit wiederholt sich, wenn man die Methylgruppe durch die Aethylgruppe ersetzt.[2])

Name	Formel	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
d Weinsäure	$C_4H_6O_6$		+ 21,1°
d Monomethyl-weinsäure	$C_4H_5 - O_6C_2H_5$	— 21,8°	— 35,7°
d Monomethyl-weinsaures Calcium	$Ca(C_4H_5O_6C_2H_5)_2$	+ 24,3	+ 95,7
d Diaethyl-weinsäure	$C_4H_4O_6C_2H_5)_2$	— 7,66	— 15,7

Zusammenfassung.

Gang der Untersuchung.

A.

Ueber die Methylmesoweinsäuren.

I.

Das inaktive Mesoweinsäuresystem wird durch Veresterung einer Carboxylgruppe in die raceminaktive Methylmesoweinsäure übergeführt.

[1]) Mc. Crae; Soc. **81** 1123, 1902.

[2]) Diese Daten sind aus Landolts Buch entnommen.

II.

Spaltung des Systems.

1. Die racemische Estersäure wird in das Calciumsalz übergeführt;
   α) durch Oxalsäure wird aus dem Calciumsalz die racemische Methylmesoweinsäure gebildet;
2. das Calciumsalz wird mittels Strychninoxalats in das schwer resp. leicht lösliche Methylmesoweinsäure übergeführt;
3. das aktive Strychninsalz wird über das intermediär gebildete Ammonsalz in das Calciumsalz übergeführt. Das schwerlösliche Strychninsalz liefert eine rechtsdrehende, das leichtlösliche eine linksdrehende Calciumverbindung;
   α) das Ammoniumsalz wird intermediär isoliert und seine physikalischen Konstanten ermittelt;
4. durch Versetzen der Calciumsalzlösung mit Oxalsäure wird die aktive freie Methylmesoweinsäure gebildet, die in wässeriger Lösung Linksdrehung zeigt.

B.

Ueber die d. Methylweinsäure.

I.

1. Die bisherigen Angaben über die Zusammensetzung der Methylweinsäure entsprechen nicht den Tatsachen, weshalb eine eingehende Untersuchung über ihre Zusammensetzung vorgenommen wird;
   α) Bestimmung der physikalischen Konstanten.

2. Darstellung des Calciumsalzes und Bestimmung seiner Zusammensetzung;
   α) Bestimmung der Rotationsdispersion.

Vergleichung der Resultate.

Chemische Eigenschaften.

Zusammensetzung.

d-Methylweinsaures Ca.	$Ca(C_4H_4O_6CH_3)_2 + 5\,H_2O$
l- und d-Methylmeso-weinsaures Ca.	$Ca(C_4H_4O_6CH_3)_2 + 4\,H_2O$
r-Methylmesoweinsaures Ca.	$Ca(C_4H_4O_6CH_3)_2 + 3\,H_2O$

Physikalische Eigenschaften.

1. Krystallform:

   Methylweinsäure: rhombisch-sphenoidisch

   Achsenverhältnis $a : b : c = 0{,}8887 : 1 : 0{,}5570$

   Drehungsvermögen: inakt.

   (Herr Dr. Tannhäuser).

2. Schmelzpunkt:

   d-Methylweinsäure (akt.): 76°

   rac. Methylmesoweinsäure: 82°.

3. Löslichkeit:

d-Methylweinsäure:	1 Teil in 4 H_2O
rac. methylmeso-weinsaures Calcium:	1 „ „ 18 „
akt. methylmeso-weinsaures Calcium:	1 „ „ 15 „

4. Drehung der Polarisationsebene:

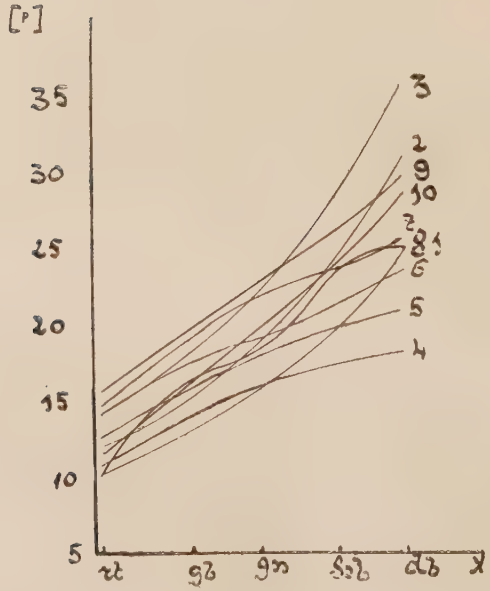
Name	c	α_D	$[\alpha]_D$
Methyl-d-weinsäure	35	+ 10,19	+ 14,56°
d-Methylmesoweinsäure	9,2	— 1°	— 5,43°
Methyl-d-weinsaures Calcium	22,5	+ 7,01°	+ 17,18°
d-Methylweinsaures Calcium	6	+ 0° 48′	+ 6,7°
Methyl-d-weinsaures Ammonium[1])			+ 28,0°
d-Methylmesoweinsaures Ammonium[1])	30	+ 7,97	+ 13,28

5. Rotationsdispersion:

d-Methylmesoweinsaures Ammonium:
normal: Kurve 1, 2, 3.

d-Methylweinsäure:
anormal: Kurve 4, 5, 6, 7.

d-Methylweinsaures Calcium:
anormal: Kurve 8, 9, 10.



[1]) Siehe Landolt, Seite 497.

Vorstehende Untersuchung habe ich im Physikalisch-Chemischen Institut der hiesigen Universität unter Leitung des Herrn Prof. Marckwald ausgeführt, und spreche für seine Bemühung und wohlwollende Unterstützung meinen besten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 12. Juni des Jahres 1886 als Sohn des Rechtsanwaltes Dr. Sándor Karczag in Szolnok (Ungarn „Jász-Nagykún-Szolnok"er Komitat) geboren, verbrachte meine Jugendjahre daselbst. — Ich bekenne mich zu keiner Konfession. Nachdem ich das Kgl. ungarische Staatsobergymnasium zu Szolnok besucht und daselbst am 24. Juni 1904 meine Reifeprüfung bestanden hatte, wurde ich im Wintersemester 1904/05 an der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin immatrikuliert und widmete mich dem Studium der Chemie.

Nach einem Semester verließ ich die Hochschule und ließ mich an der hiesigen Friedrich Wilhelms-Universität immatrikulieren, um mich an der philosophischen Fakultät den Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie zu widmen.

Im Laboratorium der Herren Professoren Nernst und Marckwald führte ich meine analytisch-chemischen Arbeiten zu Ende und bestand daselbst am 12. Mai 1906 das Verbandsexamen.

In dem Sommersemester desselben Jahres bezog ich die Universität Genève, arbeitete da im Laboratorium des Herrn Prof. Graebe, um im kommenden Wintersemester an die hiesige Universität zurückzukehren, wo ich noch vier Semester lang meine Studien fortsetzte und in diesem Sommersemester beendete.

Ich habe die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren: Haentzschel, Kurlbaum, Erdmann, Hirschwald, Heinel, Grunmach, C. Müller †, Gropp, Graebe, Guy, Massol, Lehmann-Filhés, Riehl, Lasson, Wichelhaus, Liebermann, Rosenheim, Meyerhoffer †, Ihering, Stock, Fock, Roth, Landolt, Nernst, Jahn †, van't Hoff, Marckwald, Rubens, Emil Fischer, Plank, Schwendener, Rubner besucht.

All diesen verehrten Lehrern gilt mein innigster Dank, den ich für immer bewahren werde.